

**MULTILAYER VESSEL**

**Publication number:** JP56064866  
**Publication date:** 1981-06-02  
**Inventor:** OKUDAIRA TADASHI; TSUBOI AKIO; SUGIHARA SHIGEHARU; HAMA YOSHIHISA  
**Applicant:** TOYO BOSEKI  
**Classification:**  
- **International:** B65D65/40; B32B 27/34; C04B41/71; B65D65/40;  
B32B27/34; C04B 41/60; (IPC1-7): B32B27/34;  
B65D65/40  
- **European:**  
**Application number:** JP19790142483 19791102  
**Priority number(s):** JP19790142483 19791102

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP56064866

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Partial English translation of JP-A-56-64866

2 Claim

A multi-layer container having a multi-layer structure comprised of at least two kinds of thermoplastic resins, wherein the outermost layer and the innermost layer are comprised of a thermoplastic polyester resin comprising ethylene terephthalate as a main repeat unit and having an intrinsic viscosity of not less than 0.55, the intermediate layer is comprised of an m-xylylene group-containing polyamide resin, and a thin part of the container is oriented at least in one direction.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—64866

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 32 B 27/34  
B 65 D 65/40

識別記号

府内整理番号  
7166—4F  
6443—3E

⑯ 公開 昭和56年(1981)6月2日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑩ 多層容器

⑪ 特願 昭54—142483

⑫ 出願 昭54(1979)11月2日

⑬ 発明者 奥平正

大津市本堅田町1300番地の1

⑭ 発明者 壱井亜紀夫

大津市本堅田町1300番地の1

⑩ 発明者 杉原重治

大津市真野大野町618番地の8

⑪ 発明者 浜与志久

大津市本堅田町1300番地の1

⑫ 出願人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜二丁目2番8

号

明細書

1. 発明の名称

多層容器

2. 特許請求の範囲

少くとも 2 種の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器であつて、最外層および最内層がエチレンテレフタレートを中心とする繰り返し単位とする固有粘度 0.55 以上の熱可塑性ポリエステル樹脂、中間層がメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂から構成され、かつ容器の肉薄部分が少くとも一方向に配向されていることを特徴とする多層容器。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガスバリアー性に優れた透明度の高い多層容器に関する。更に詳しくは、少くとも 2 種の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器で、最外層および最内層が熱可塑性ポリエステル樹脂からなり、中間層がメタキシリレン基含有ポリアミド重合体から構成され、且つ容器の肉薄

部分が少なくとも一方向に配向されていることを特徴とするガスバリアー性、力学的性質に優れた透明度の高い多層容器に関する。

従来からポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂は、その素材の優れた力学的性質、ガスバリアー性、耐薬品性、保香性、衛生性などに着目されて各種の容器、フィルム、シートなどに加工され、包装材料として広範に利用されている。特に近年、オロー成形技術と共に二軸延伸吹込成形技術の向上によりびんや缶といった中空容器としての利用も目覚ましいものがある。

然しながらポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂からなる二軸配向した容器とて、万全の性能を具備しているわけではなく、特に充填する内容物がガス遮断性を要求する食品の容器としてはその成膜に対するガスバリアー性の不足から不適当であつた。これまで高ガスバリアー性の機能を有する熱可塑性樹脂として、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物や

ステレン-アクリロニトリル共重合物等が知られているが、それぞれの単体からなる容器としては吸湿に対する抗力や衝撃抵抗に乏しかつたり、あるいは衛生性といつた観点から実用に耐えるものはなかつた。

本発明者らは、熱可塑性ポリエステル樹脂がもつ優れた力学的性質、透明性、耐薬品性、衛生性を何ら損うことなく、酸素に対する遮断性を向上するべく鋭意研究を重ね、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂との複合化により問題点の解決を見い出し、本発明に至つた。すなわち、本発明は少くとも2種の熱可塑性樹脂からなる多層構造を有する容器であつて、最外層および最内層がエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂、中間層がメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂から構成され、かつ容器の肉薄部分が少くとも一方向に配向されていることを特徴とするガスバリアー性、力学的性質に優れた透明度の高い多層容器に関する。

本発明でいうエチレンテレフタレートを主たる

- 8 -

繰り返し単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂とは、通常酸成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がテレフタル酸であり、グリコール成分の80モル%、好ましくは90モル%以上がエチレングリコールであるポリエステルを意味し、残部の他の酸成分としてインフタル酸、ジフェニルエーテル4,4'-ジカルボン酸、ナフタレン1,4-または2,6-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカン1,10-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、また他のグリコール成分としてプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンまたはオキシ酸としてp-オキシ安息香酸、p-ヒドロエトキシ安息香酸等を含有するポリエステル樹脂を意味する。また2種以上のポリエステルのブレンドによりエチレンテレフタレートが上記範囲となるブレンドでもよい。

- 9 -

なお、本発明におけるポリエステル樹脂は必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱酸化劣化防止剤、抗菌剤、滑剤などの添加剤を適宜の割合で含有することが出来る。該添加剤を使用するときは外層用ポリエステル樹脂に添加したのが特に好ましい。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度は0.55以上の値を有することが必要であり、更に好ましくは0.65~1.4である。固有粘度が0.55未満では、容器の前駆成形体であるパリソンを透明な非晶質状態で得ることが困難であるほか得られる容器の機械的強度も不充分である。

また、本発明に使用されるメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂は、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと全量の80%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、炭素数が6~10個のα,ω-脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に少くとも70モル%含有した重合体である。

これらの重合体の例としてはポリメタキシリ

ンジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスペラミド等のような単独重合体、およびメタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンビメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体等のような共重合体、ならびにこれらの単独重合体または共重合体の成分とヘキサメテレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピベラジンのような脂環式ジアミン、パラービス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン、テレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、ε-カブロラクタムのようなラクトム、γ-アミノヘプタン酸のようなγ-アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等とを共重合した共重合体等が挙げられる。上記の共重合体においてパラキシリレンジアミンは全キシリレンジアミンに対して80%以下であり、またキシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位は分子鎖中において少くとも70モル%以上

- 5 -

- 6 -

である。またこれらのポリマーに、たとえばナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン11、ナイロン1,8等の重合体、導電防止剤、滑剤、耐プロッキング剤、安定剤、染料、顔料等を含有させててもよい。

メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂（以下SM樹脂と略記）自体本来は非晶状態では脆いため、相対粘度が1.5以上、更に好ましくは2.0以上有することが必要である。

本発明における多層容器は熱可塑性ポリエスチル樹脂を内、外層とし、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂を中間層とするものであるが、場合により中間層と外層および/または中間層と内層の間に接着剤層を形成することも出来る。

従来、高ガスバリアー性樹脂として公知のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を用いる場合は、それ自体が結晶性樹脂であるためパリソン成形時に失透が生じ透明性が著しく低下する。勿論延伸により薄層化すれば透明性は向上するが、延伸されない部分たとえばびんの底部は失透した状

- 7 -

態で残るので外観上好ましくない。

また、ステレン-アクリロニトリル共重合体を用いた場合は、それ自体が非晶性樹脂であるため成形時に失透することはないが、そのガラス転移温度が高いためポリエスチル樹脂に適した延伸温度下では充分延ばされないという欠点を有している。更に非晶性樹脂であつて延伸を施しても配向結晶化を誘起しないため、残存延伸応力により容器が変形するという欠点も有している。これらの樹脂に対しSM樹脂自体本来は結晶性樹脂であるが比較的Tgが高いため、溶融状態からの急冷凍結により非晶化されやすく良好な透明性を与えると共に、そのTgがポリエスチル樹脂のTgとはほぼ等しいことから延伸による配向結晶化が充分に誘起され、前記高ガスバリアー性樹脂と異なつて優れた透明性、ガスバリアー性、その他物性を有し、しかも商品価値の高い容器となる。

本発明の多層容器においては、SM樹脂からなる中間層の厚みは主要樹脂において5μ～1mmであるのが実用的で、好ましくは10μ～500μ

- 8 -

である。また内層および外層を形成するポリエスチル樹脂層の厚みは50μ～1mmであるのが実用的で、好ましくは100μ～500μである。更に内、外層および中間層の合計の厚みは100μ～2mmであるのが実用的で、好ましくは200μ～1mmである。

本発明における容器は、従来の容器製造方法に従つて製造することができるが、容器の少くとも肉薄部が少くとも一方向に配向されていることが必要である。配向の程度は容器の肉薄部の厚み方向と平面方向の屈折率の差を測定することにより検知出来る。優れたガスバリアー性と高い透明性を期待するならば、平面方向と厚み方向の屈折率の差が0.02以上、更には0.05以上であることが望ましく、屈折率の差が0.02以下では充分な力学的性質やガスバリアー性の向上が期待出来ない。屈折率により測定することが困難な場合は、機械的特性の異方性から検知することも出来る。

本発明の容器としては、たとえばびん、コップ等延伸を伴う成形方法により得られる容器が例示さ

- 9 -

れる。

これらの容器を得る方法としては、たとえばびんの場合、従来公知の押出吹込成形方法あるいは2軸延伸吹込成形方法があるが、2軸延伸吹込成形方法が有利である。2軸延伸吹込成形方法の場合、多層構造を有する膨張可能な幾何学的形状物（以下パリソンと呼ぶ）を延伸温度に加熱した後、吹込金型内で軸方向に移動する延伸ロッドと圧縮気体の吹込みにより膨張させてびんの形に成形することが出来る。

多層構造を有するパリソンは、通常の射出成形機または複数個の浴槽射出装置を有する成形機により、内層から順次段階的に形成することにより、あるいは多層押出成形機により形成した多層パイプの一端を有底化すること等によつて得られる。またパリソンの加熱は、プロックヒーターや赤外線ヒーター等の通常の発熱体を有する加熱オーブン中で行うことが出来る。

本発明の構成成分からなる多層パリソンの場合は延伸温度はポリエスチル樹脂単体からなるパリ

- 10 -

シンの延伸温度とほぼ同じでよく、ポリエステル樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )と関係し、 $[T_g + 15]^\circ\text{C}$ 以上、 $[2(T_g) + 15]^\circ\text{C}$ 以下、とりわけ $80 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましい。延伸は軸方向に1~4倍、周方向に2~7倍延伸するのが好ましく、とりわけ延伸倍率を高くすることにより外層と中間層、中間層と内層といった層間の接着性が向上するとともに透明性も高くなることから、面積延伸倍率(軸方向の延伸倍率×周方向の延伸倍率)で5~18倍が更に好ましい。

以下実施例により本発明を説明する。また本発明で測定した主な特性の測定法を以下に示す。

- (1) ポリエステル樹脂の固有粘度[η]：フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)混合溶媒を用いて $80^\circ\text{C}$ で測定した。
- (2) ポリアミド樹脂の $\eta_{rel}$ ：樹脂1gを9.6重量%硫酸100mLに溶解、 $25^\circ\text{C}$ で測定した相対粘度。
- (3) 折射率：アツベ折射率計に偏光板を装着し、 $25^\circ\text{C}$ でナトリウムのD線を用いて測定した。

- 11 -

軸、周方向(いずれも平面方向)の屈折率をそれぞれ $n_x$ 、 $n_y$ 、厚み方向の屈折率を $n_z$ とし、 $\frac{n_x+n_y}{2}-n_z=\Delta n$ (複屈折度)を算出して配向の程度を検知した。

- (4) 透明度及び濁度：東洋精機社製ヘーズメータ-Sを使用し、JIS-K6714に準じ次式より算出した。

$$\text{透明度} = T_s / T_1 \times 100 (\%)$$

$$\text{ヘーズ} = \frac{T_s - T_a (T_s / T_1)}{T_s} \times 100 (\%)$$

$T_1$ ：入射光量

$T_s$ ：全光線透過量

$T_a$ ：装置による散乱光量

$T_s$ ：装置とサンセルによる散乱光量

- (5) 酸素透過量：理化精機工業社製二連式ガス透過率測定器を用いASTM-D-1484-58に準じた方法で $80^\circ\text{C}$ で圧変化により測定した。  
( $\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm})$ )

- (6) 水蒸気透過量：JIS-Z-0208に準じ $40^\circ\text{C}$ 、90%RHでのカップ法による重量増加か

- 12 -

ら測定した。( $\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{時間})$ )

- (7) 引張特性：巾10mmのたんざく状試片を用いて東洋ボールドウイン社製テンションにより、チャック間50mm、引張速度50mm/minの条件下、降伏強度、破断強伸度を測定した( $28^\circ\text{C}$ )。

#### 実施例1、2および比較例

内層および外層を構成するポリエステル樹脂として、 $[\eta]=0.72$ のポリエチレンテレフタレート(PETと略称)を使用し、中間層を構成するメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂として実施例1においては $\eta_{rel}=2.2$ のポリメタキシリレンアジパミド(メタキシリレン/パラキシリレン=99/1重量比)(SM-1と略称)を、また実施例2においてはSM-1に分子量4000のポリエチレングリコール2.5重量%を共重合したポリメタキシリレンアジパミド(SM-2と略称)を使用し、外径8.5mm、長さ140mm、肉厚5mmの多層パリソンを成形した。また、比較例1においては $[\eta]=0.72$ のポリエチレンテレフタレートを

使用して、実施例1、2と同形状のパリソンを成形した。

多層パリソンの成形はまずポリエステル樹脂を用いて、厚さ2mmの最内層パリソンを成形した後、金型を順次交換して中間層(SM樹脂)、最外層にポリエステル樹脂を積層することにより得た。このパリソンでの各層の厚みは内層:中間層:外層=2mm:1.5mm:1.5mmである。

なお、成形はいずれも日本製鋼所製N-95型射出成形機を用いて行つた。その時の条件を表-1に示す。

表 - 1

	最内層 (PET)	中間層 (SM)	最外層 (PET)
シリンダー温度( $^\circ\text{C}$ ) (ホブナー側より)	270×290×290	260×280×280	270×290×290
射出圧力( $\text{kN/cm}^2$ ) (ゲージ圧)	40	50	60
射出速度( $^\circ\text{C}$ )	20	15	12
射出保压時間(秒)	15	15	15
冷却時間(秒)	25	25	25

- 18 -

- 14 -

このパリソンを自転用駆動装置のついたパリソン嵌合部にパリソン開口端を嵌装し、遠赤外ヒーターを有するオープン中で回転させながらパリソンの表面温度が110℃になるまで加熱した。このあとパリソンを吹込み金型内に移送し延伸ロッドの移動速度2.2cm/秒、圧縮気体圧2.0kg/cm<sup>2</sup>の条件下で吹込み成形し、全長265mm、脚部の外径8.0mm、内容積1000mlのピールびん形状の中空容器を得た。これらの容器の性能を表-2に示す。

本実施例により得られた容器は、ポリエチレンテレフタレート単体からなる容器に比べ透明度、力学的性質の何ら犠牲なく、酸素ガス遮断性を著しく向上させたものであることがわかる。

特許出願人 東洋紡績株式会社

表 - 2

	実施例1	実施例2	比較例
透 明 度(%)	87	86	88
耐 磨 度(%)	2.0	6.5	1.3
酸素 透 通 量(CC/m <sup>2</sup> ・24hr・ 1cm)	1.5	1.7	1.4
水蒸気透通量(g/m <sup>2</sup> ・24hr)	0.6	0.6	0.5
複屈折度△n	0.058	0.053	0.068
引張降伏強度(kg/cm <sup>2</sup> )	972	824	1068
引張破断強度(%)	1417	1212	1542
引張破断伸び(%)	8.0	8.6	7.6

\*測定は、いずれも主要脚部より切り出した試験片を用いて行つた。